

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 41 11 558 C 1

51 Int. Cl. 5:
C 23 C 18/38

21 Aktenzeichen: P 41 11 558.9-45
22 Anmeldetag: 5. 4. 91
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 9. 1. 92

DE 41 11 558 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Schering AG Berlin-Bergkamen, 1000 Berlin, DE

72 Erfinder:
Stein, Ludwig, 1000 Berlin, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-OS 37 43 744
US 46 95 505
DE-Z: Angew. Chemie 82(1970), S. 73;
US-Z: Proc. Amer. Electroplaters Soc., (1959),
S. 264-276;
DE-Z: Galvanotechnik 80(1989), S. 406;

54 Formaldehydfreies Bad zur stromlosen Abscheidung von Kupfer und Verfahren unter Verwendung dieses Bades

57 Formaldehydfreies Bad zur stromlosen Abscheidung von Kupfer, enthaltend ein Kupfersalz, einen Komplexbildner oder ein Gemisch mehrerer Komplexbildner und als Reduktionsmittel Methansäure oder deren Salze oder deren Derivate oder deren Additionsverbindungen und gegebenenfalls Zusätze oder Kupferformat und einen Komplexbildner oder ein Gemisch mehrerer Komplexbildner und gegebenenfalls Zusätze, sowie Verfahren unter Verwendung dieses Bades.

DE 41 11 558 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein formaldehydfreies Bad zur stromlosen Abscheidung von Kupfer und Verfahren unter Verwendung dieses Bades.

Aus dem Stand der Technik sind eine Vielzahl von reduktiven Kupferbädern zur stromlosen Abscheidung bekannt (beispielsweise aus Galvanotechnik 80, 406 (1989) und US-PS 46 95 505). Üblich ist, daß aus einer stark alkalischen Kupferlösung das Kupfer mittels Formaldehyd zu metallischem Kupfer reduziert wird. Die Grundzusammensetzung solcher formaldehydhaltigen Bäder hat sich seit etwa 1960 nicht wesentlich verändert. Die Bäder enthalten neben dem Reduktionsmittel Formaldehyd Kupferionen in freier oder komplexierter Form, daneben in der Regel noch einen Stabilisator.

Das Betreiben dieser formaldehydhaltigen Bäder ist ausgesprochen aufwendig, da ein großer Überwachungsaufwand erforderlich ist. Teilweise müssen bis zu vier Regenerierlösungen verwendet werden, um bei Einhaltung der Sollwerte der Badinhaltsstoffe zu einer befriedigenden Kupferabscheidung zu gelangen. Darüber hinaus lassen sich die reduzierenden Eigenschaften des stark toxischen Formaldehyds nur in Bädern mit hoher Alkalität bei erhöhter Temperatur ausnutzen, was die Anwendungsmöglichkeiten bei alkalempfindlichen Beschichtungsmaterialien wesentlich eingeschränkt. Die bisher bekannten Bäder können daher nur bedingt zur Kupferabscheidung auf dünnen Kunststoff-folien in der Resisttechnik innerhalb der Leiterbahn-technik eingesetzt werden.

Auch der Zusatz von Phosphinsäure oder ihrer Salze mit den üblichen Komplexbildnern führt nicht zu einer wesentlichen Verbesserung der chemischen Kupferabscheidung, da durch das Passivwerden der Kupferüberzüge nur eine Schichtdicke von max. 0,4 µm abscheidbar ist und diese Überzüge zudem noch durch Kupfer(I)-hydrid und Kupfer(I)-oxid verunreinigt sind.

Festgestellt werden kann, daß sich aus dem Stand der Technik für die bisher bekannten Kupferbäder zur stromlosen Abscheidung die folgenden Nachteile zeigen:

- a) formaldehydhaltige Bäder,
- b) stark alkalische Bäder,
- c) zu verbessernde Qualität der Kupferüberzüge,
- d) Verwendung toxischer Substanzen.

Die vorliegende Erfindung hat die Aufgabe, ein formaldehydfreies Bad zur stromlosen Abscheidung von Kupfer unter Einsatz eines umweltfreundlicheren Reduktionsmittels, im sauren Bereich arbeitend, bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird durch den Erfindungsgegenstand, gemäß den Patentansprüchen, gelöst.

Wesentlichster Punkt der vorliegenden Erfindung ist, daß als Reduktionsmittel die Methansäure verwendet werden kann.

Die Methansäure ist ein billiges chemisches Produkt und wird beispielsweise in der Lebensmitteltechnologie zum Konservieren verwendet.

Diese ist als einfachste Carbonsäure auch als Aldehyd aufzufassen und hat in der Tat ausgesprochen reduktive Eigenschaften. So vermag die Methansäure Silber- und Quecksilberionen in wäßriger Lösung zu Metallen zu reduzieren.

Es hat in diesem Zusammenhang nicht an Überlegungen und Versuchen gefehlt, diese auch ganz speziell zur

Kupferreduktion zu verwenden.

E. B. Saubrestre beschreibt beispielsweise in Proc. Amer. Electroplaters Soc. (1959) S. 267—276 entsprechende Versuche mit Methansäure. Als Resultat dieser Arbeit wird berichtet, daß die Reduktion von Kupfer-II nur bis zur Kupfer-I-Stufe gelingt und bei Zusatz von Formiat zum Formalinband die Qualität des Kupferüberzugs verschlechtert wird.

Weiter wird durch U. Gehringer und Mitarbeiter in der Zeitschrift für Galvanotechnik 80 (1989) S. 406 beschrieben, daß eine autokatalytische Abscheidung von Kupfer in Gegenwart des Reduktionsmittels Methansäure nicht möglich ist.

Überraschenderweise konnte nun gezeigt werden, daß durch Zusatz der Komplexbildner gemäß Anspruch 7 eine autokatalytische Reduktion von Kupfer-(II)-Ionen mit Methansäure erreicht und dieser Prozeß zur technischen Abscheidung von Kupfer verwendet werden kann.

Als Reduktionsmittel eignen sich nicht nur die Methansäure, sondern auch deren Salze oder deren Derivate oder deren Additionsverbindungen. Als Salze der Methansäure sind zu nennen beispielsweise solche, enthaltend Elemente der ersten, zweiten oder dritten Hauptgruppe, insbesondere Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Bor und Aluminium. Darüber hinaus sind Ammonium- und Kupferformiat ebenfalls einsetzbar. Geeignet sind auch Salze der Methansäure, enthaltend stickstoffhaltige Kationen, beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen. Als Derivate der Methansäure lassen sich Methansäureester und/oder Methansäureamide einsetzen. Besonders hervorzuheben sind der Methyl-, Ethyl- und Propylester.

Gemäß dem Patentanspruch 7 können zur Kupferkomplexierung die dort aufgeführten Verbindungen herangezogen werden. Als Komplexbildner eignen sich Carbonsäuren oder deren Salze, Hydroxycarbonsäuren oder deren Salze, Alkohole oder Alkoholate, Phosphonsäuren oder deren Salze, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder Polyamine, Aminosäuren oder deren Derivate, Polyethylenimine oder deren Substitutionsprodukte. Besonders geeignet sind Polyalkylenimine, wie diese in der DE-OS 37 43 744 beschrieben werden.

Es ist beliebig möglich, einen Komplexbildner oder ein Gemisch verschiedener Komplexbildner in den erfindungsgemäßen Bädern zu verwenden.

Vorteilhaft ist es, wie bei den Beispielen angegeben wird, ein Kupferkomplexbildner einzusetzen, das aus biologisch gut abbaubaren Komplexbildnern mit funktionellen OH- und COOH-Gruppen besteht. Diese Komplexbildner komplexieren vorwiegend Kupfer. Die im Anspruch 7 angegebenen Verbindungen können in einer Menge ab 50 mg/Liter zugegeben werden.

Die Verkupferungslösungen sind relativ einfach zusammengesetzt und absolut stabil. Kupfer wird augenblicklich mit einer glänzenden lachsroten Farbe auf die entsprechend vorbehandelten Substrate abgeschieden, ohne daß es zu einer anfänglich dunklen schmutzigen Kupferabscheidung kommt. Da keine Stabilisatoren benötigt werden und keine Zerfallsprodukte der Methansäure nachteilig die Metallabscheidung beeinflussen, kommt es zu einer sehr reinen Kupferabscheidung.

Sollen besonders reine Kupferschichten bei niedriger Temperatur (Raumtemperatur bis 50°C) abgeschieden werden, ist es vorteilhaft, nur stickstoffhaltige Komplexbildner auszuwählen und hier, besonders um einen wirtschaftlichen Prozeß durchzuführen, die Badregenerierung mit einer Kupferformiatlösung vorzunehmen.

Der nach Anspruch 12 erfindungsgemäß beanspruchte pH-Bereich zwischen 3,5 und 11,0 hat seinen optimalen Bereich von 4,0—10,0. Zur pH-Korrektur werden Methansäure bzw. Alkalihydroxide verwendet, um zu verhindern, daß Fremdionen zusätzlich in das Bad gelangen.

Die Abscheidungstemperatur liegt im Bereich von 25°C bis zu 100°C, vorzugsweise bei 70°C.

Die Kupfermetallisierung kann auch im Autoklaven durchgeführt werden, die Abscheidungstemperatur liegt somit oberhalb des Siedepunkts des Wassers.

Gemäß Anspruch 11 kann zur Unterstützung der Kupferabscheidung bei entsprechenden Kontaktierungsmöglichkeiten ein elektrisches Potential angelegt oder eine Wechselspannung überlagert werden. Die erforderliche Potentialhöhe ist ein empirischer Wert und richtet sich nach der Badzusammensetzung und nach der Badgeometrie.

Die Regenerierung der in der Patentschrift beschriebenen Badsysteme ist äußerst einfach.

Die Zugabe von Kupfer kann als Kupfersalzlösung erfolgen, wobei die Zudosierung automatisch über ein Photometer erfolgt.

Die pH-Korrektur kann über eine Meßelektrode erfolgen und wird mit Methansäure durchgeführt, die zugleich als Reduktionsmittel fungiert. Stabilisatoren sind in der Regel nicht erforderlich, da es sich hier um stabile Abscheidungssysteme handelt.

Mit dem erfindungsgemäß beschriebenen formalin-freien sauren Kupferbad lassen sich reine duktile Kupferabzüge nach einem äußerst wirtschaftlichen und umweltfreundlichen Verfahren herstellen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern:

Beispiel 1

Kupfersulfat-Pentahydrat	19,65 g/l
Ethylendiamin	10,40 g/l
Polymin P35	15,00 g/l
Natriumformiat	10,00 g/l

pH-Einstellung auf pH 4,5 mit Methansäure; 50°C

Beispiel 2

Kupferhydrat-Pentahydrat	11,80 g/l
Diethylentriamin	11,00 g/l
Natriumformiat	10,00 g/l

pH-Einstellung auf pH 6,0 mit Methansäure; 70°C

Beispiel 3

Kupfersulfat-Pentahydrat	19,65 g/l
Ethylendiamin	10,30 g/l
1-Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure	1,90 g/l
Natriumphosphat-Dodekanhydrat	10,00 g/l
Natriumformiat	15,00 g/l

pH-Einstellung auf pH 6,0; 60°C

Beispiel 4

Kupfersulfat-Pentahydrat	19,65 g/l
Borsäure	20,00 g/l
Weinsäure	15,50 g/l
Kupferformiat	0,01 g/l
Natriumformiat	10,00 g/l

pH-Einstellung auf pH 7,0; 60°C

Beispiel 5

Kupfersulfat-Pentahydrat	19,65 g/l
Ethylendiamin	10,00 g/l
Bernsteinsäure	20,25 g/l
Borsäure	10,00 g/l
Natriumformiat	10,00 g/l

pH-Einstellung auf pH 5,0; 50°C

Beispiel 6

Kupfersulfat-Pentahydrat	11,80 g/l
Bernsteinsäure	12,50 g/l
Quadrol	10,00 g/l
Natriumphosphat-Dodekahydrat	5,00 g/l
Natriumformiat	15,00 g/l

pH-Einstellung auf pH 5,0; 70°C

Beispiel 7

Kupfersulfat-Pentahydrat	19,65 g/l
D-Fructose	31,00 g/l
Zitronensäure	36,00 g/l
Natriumphosphat-Dodekahydrat	15,00 g/l
Natriumformiat	10,00 g/l

pH-Einstellung auf pH 7,0; 70°C

Beispiel 8

Kupfersulfat-Pentahydrat	19,65 g/l
Natriumglucomat	37,00 g/l
Polymin P	5,00 g/l
Natriumphosphat-Pentahydrat	15,00 g/l
Natriumphosphat-Dodekahydrat	15,00 g/l
Natriumformiat	15,00 g/l

pH-Einstellung auf pH 5,00; Raumtemperatur

Beispiel 9

Kupfersulfat-Pentahydrat	19,65 g/l
Natrium-Trihydrat	42,00 g/l
Natriumdiphosphat-Pentahydrat	35,00 g/l
Natriumformiat	20,00 g/l

pH-Einstellung auf pH 7,50; 50°C

Beispiel 10

Kupfersulfat-Pentahydrat	19,65 g/l
Glyzerin	15,80 g/l
Natriumdiphosphat-Pentahydrat	34,00 g/l
Natriumformiat	20,00 g/l

pH-Einstellung auf pH 6,00; 70°C

Beispiel 11

Kupfersulfat-Pentahydrat	19,65 g/l
Glyzerin	23,40 g/l
Natriumdiphosphat-Decahydrat	20,00 g/l
Natriumphosphat-Dodecahydrat	25,00 g/l
Natriumformiat	15,00 g/l

pH-Einstellung auf pH 6,00; 80°C

Beispiel 12

Kupfersulfat-Pentahydrat	19,65 g/l
Iminodiessigsäure	41,50 g/l
Natriumphosphat-Dodecahydrat	5,00 g/l
Natriumformiat	20,00 g/l

pH-Einstellung auf pH 6,00; 80°C

Beispiel 13

Kupfersulfat-Pentahydrat	19,65 g/l
Ethylendiamin	18,70 g/l

pH-Einstellung auf pH 5 mit Methansäure; 90°C

Patentansprüche

1. Formaldehydfreies Bad zur stromlosen Abscheidung von Kupfer mit einem Kupfersalz, einem Komplexbildner oder einem Gemisch mehrerer Komplexbildner und einem Reduktionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es als Reduktionsmittel oder Gemisch von Reduktionsmitteln Methansäure oder deren Salze oder deren Derivate oder deren Additionsverbindungen enthält.
2. Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Kupferformiat und einen Komplexbildner oder ein Gemisch mehrerer Komplexbildner und gegebenenfalls Zusätze enthält.
3. Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Salze der Methansäure, solche der Elemente der 1., 2. oder 3. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente enthält.
4. Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Salze der Methansäure mit stickstoffhaltigen Kationen wie Ammoniumformiat enthält.
5. Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Additionsverbindung der Methansäure aktivierte Ameisensäure enthält.
6. Bad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Reduktionsmittel Methansäureester oder Methansäureamide enthält.
7. Bad gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Komplexbildner Carbonsäuren

oder deren Salze, Hydroxycarbonsäuren oder deren Salze, Alkohole oder Alkoholate, Phosphonsäuren oder deren Salze, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder Polyamine, Aminosäuren oder deren Derivate, Polyethylenimine oder deren Substitutionsprodukte enthält.

8. Bad gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zuzusetzenden Komplexbildner in einer Konzentration von 0,05—100,00 g/l im Bad vorliegen.

9. Bad gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Zusätze Maleinsäure, Succinimid, Phosphate, Fluoride, Chloride, Bromide oder Diphosphate enthält.

10. Verfahren zur Kupferabscheidung unter Verwendung der Bäder nach mindestens einem der Ansprüche 1—9, dadurch gekennzeichnet, daß zur Unterstützung der autokatalytischen Abscheidung ein Laserstrahl verwendet wird.

11. Verfahren zur Kupferabscheidung unter Verwendung der Bäder nach mindestens einem der Ansprüche 1—9, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kupferabscheidung ein elektrisches Potential angelegt wird oder eine Wechselspannung überlagert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupferabscheidung im pH-Bereich von 3,5—11,0 durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidungstemperatur im Bereich von 25°C bis 100°C gehalten wird.

14. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupferabscheidung bei einer Abscheidungstemperatur von größer als 100°C in einem Autoklaven durchgeführt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kupferregenerierung im Bad Kupfer über ein Diaphragmasystem anodisch gelöst wird.